

English Abstract and Claim 1 of 101 18 639 A1

Title: "Continuous preparation of trilaminates for polymeric lithium batteries via co-extrusion"

Summary

The invention is directed to the preparation of trilaminates, consisting of an anode composite, a polymeric electrolyte and a cathode composite, the trilamine comprising a metallic current collector on both sides, the cathode and the anode side, according to figure 1.

The preparation of the system shown in figure 1 is a continuous one, preferably by co-extrusion. The systems prepared according to the invention are the basis for rechargeable polymeric lithium batteries. The process of the invention includes the preparation of anodic masses (I), of cathodic material (II) as well as of the polymeric gel electrolyte (III), which 1. are homogenously constructed and 2. conform in respect to their structural viscosity and rheology, in order to provide 3. the possibility of their continuous preparation and lamination in the shape of defined and in respect to their dimensions reproducible sheets, by way of extrusion.

According to the invention, the anodic mass I consists of a) graphite, which is preferably synthetic, for example MCMB^R having spherical particles or graphite fibers and b) a polymeric binder, for example polyfluoroelastomers, polyolefines, polybutadiene or styrene copolymerisates, as well as poly(meth)acrylates comprising alcoholic residues C₄-C₂₀, and c) poly(N-vinyl) compounds, for example: polyvinylpyrrolidone, polyvinylimidazole, polyvinylpyridine and the like and their copolymerisates, for example acrylic or methacrylic acid esters having alcoholic residues C₄-C₂₀, and d) a conducting salt, for example LiPF₆ or Li oxalateborates and the like, see also literature: handbook of battery materials page 462/464, edit... (full reference can be found in the description: edit I.O. Besenhard, Wiley-VCH, Weinheim, 1998. Further, the description additionally mentions the presence of e) an aprotic solvent, preferably of alkyl carbonate (see lit., pages 458-460), for the anodic mass).

Claim 1:

Claim, characterized in that anodic masses, cathodic masses and polymeric gel electrolyte are separately prepared using continuous kneader mixers or mixing systems at temperatures of 130-200°C to yield homogeneous masses, which then exit through a nozzle system and are brought together, wherein the polymeric gel electrolyte provides the binder layer between the respective anodic and cathodic masses and the electrode masses are provided with metallic current collectors.

* * *



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑰ Offenlegungsschrift
⑩ DE 101 18 639 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
H 01 M 10/38
H 01 M 10/40

⑦1 Anmelder:
Dilo Trading AG, Zug, CH
⑦4 Vertreter:
Seckel, U., Ing. Pat.-Ing., Pat.-Anw., 06556 Artern

⑦2 Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Kruger, Franz Josef, Dr., 65817 Eppstein, DE;
Schäfer, Tim, 99762 Niedersachswerfen, DE
⑥6 Entgegenhaltungen:
DE 100 20 031 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Kontinuierliche Herstellung von Trilaminaten für Polymer-Lithium-Batterien durch Co-Extrusion

⑤7 Die Erfindung betrifft die Herstellung von Trilamainaten, bestehend aus einem Anode-Composit, einem Polymer-Elektrolyten und einem Kathode-Composit, das auf der Kathoden- wie auf der Anodenseite mit einem metallischen Ableiter, entsprechend Abb. 1 versehen ist. Die Herstellung des in Abb. 1 vorgestellten Systems erfolgt kontinuierlich, vorzugsweise durch Coextrusion. Die erfindungsgemäß hergestellten Systeme bilden die Basis für wiederaufladbare Polymer-Lithium-Batterien. Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die Herstellung von Anodenmassen (I), Kathodenmaterial (II) sowie dem Polymer-Gel-Elektrolyten (III), die 1. homogen aufgebaut sind und 2. in ihrer Strukturviskosität und Rheologie übereinstimmen, um 3. durch Extrusion in Form von definierten und in ihren Maßen als reproduzierbare Bänder kontinuierlich gefertigt und laminiert werden können. Die Anodenmasse I besteht erfindungsgemäß aus a) Graphit, vorzugsweise synthetischem, z. B. MCMB^R mit sphärischen Partikeln oder Graphit-Fasern sowie b) einem Polymerbinder z. B. Polyfluorelactomeren, Polyolefinen, Polybutadien oder Styrol-Copolymerisaten, sowie Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C₄-C₂₀, und c) Poly(N-vinyl)verbindungen wie: Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin u. ä. und deren Copolymerisaten z. B. mit Acryl(meth)säureestern mit Alkoholresten C₄-C₂₀, und d) einem Leitsalz z. B. LiPF₆ oder Lioxalato-boraten o. ä. vgl. Lit. Handbook of Battery Materials p 462/464, edit ...

DE 101 18 639 A 1

DE 101 18 639 A 1

DE 101 18 639 A 1

DE 101 18 639 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von Trilamainaten, bestehend aus einem Anode-Composit, einem Polymer Elektrolyten und einem Kathode-Composit, das auf der Kathoden-wie auf der Anodenseite mit einem metallischen Ableiter, entsprechend **Abb.** 1 versehen ist.

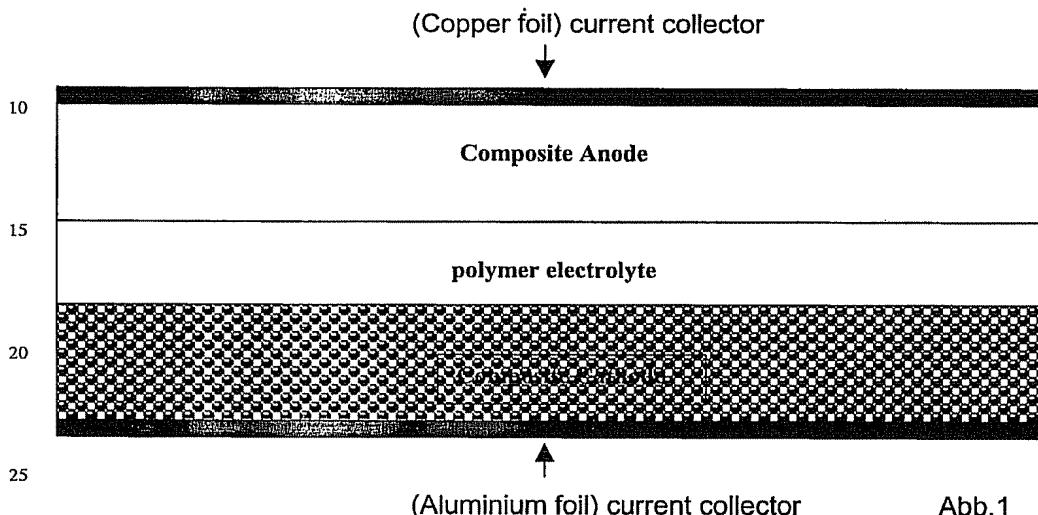


Abb.1

- [0002] Die Herstellung des in **Abb.** 1 vorgestellten Systems erfolgt kontinuierlich, vorzugsweise durch Coextrusion.
- [0003] Die erfindungsgemäß hergestellten Systeme bilden die Basis für wiederaufladbare Polymer-Lithium-Batterien.
- [0004] Das erfindungsgemäß Verfahren beinhaltet die Herstellung von Anodenmassen (I), Kathodenmaterial (II) sowie dem Polymer-Gel-Elektrolyten (III), die 1. homogen aufgebaut sind und 2. in ihrer Strukturviskosität und Rheologie übereinstimmen, um 3. durch Extrusion in Form von definierten und in ihren Maßen als reproduzierbare Bänder kontinuierlich gefertigt und laminiert werden können.
- [0005] Die Anodenmasse I besteht erfindungsgemäß aus a) Graphit, vorzugsweise synthetischem, z. B. MCMB® mit sphärischen Partikelndner Graphit-Fasern sowie b) einem Polymerbinder z. B. Polyfluorelastomeren, Polyolefinen, Polybutadien od. Styrol-Copolymerisaten, sowie Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C₄-C₂₀, und c) Poly(N-vinyl)verbindungen wie: Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin u. ä. und deren Copolymerisaten z. B. mit Acryl(meth)säureestern mit Alkoholresten C₄-C₂₀, und d) einem Leitsalz z. B. LiPF₆ oder Lioxalato-boraten o. ä. vgl. Lit. Handbook of Battery Materials p 462/464, edit I.O. Besenhard, Wiley-VCH, Weinheim 1998 und einem e) aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Alkylcarbonaten (Lit. vgl. oben p 458–460).
- [0006] Die Kathodenmasse II besteht erfindungsgemäß aus a) Schwermetalloxiden, die Li-interkalationsfähig sind wie LiMn₂O₄, LiNiO₂, Li-Co-Spinels o. ä. (Lit. vgl. oben p 313–336) und b), c), d) u. e) Polymerbinder, Poly(N-Vinyl)verbindung, Leitsalz und Lösungsmittel entspr. den Angaben wie bei der Anodenmasse beschrieben.
- [0007] Der Polymer-Gel-Elektrolyt III besteht aus dem Polymerbinder (b), der Poly(N-vinylverbindung) (c), dem Leitsalz (d) dem aprotischen Lösungsmittel (e) sowie zusätzlich einem Strukturhilfsmittel (f), das ein indifferentes organisches Polymer, gegebenenfalls vernetzt oder auch ein anorganisches Material z. B. Zeolith, SiO₂, SiO, o. ä. sein kann. Die Mengenanteile für die Komponenten in I, II und III werden später mitgeteilt, auch die Angaben der Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten a, b, c, d, e, f sowie deren mögliche Gemische.
- [0008] Die erfindungsgemäß Batterie, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, besteht wie **Abb.** 1 zeigt, aus den batteriewirksamen Laminaten, die nach dem Einbau im Gehäuse eine Batterie ergeben, die neue Standards hinsichtlich Leistung: d. h. Energiedichte, Zyklisierbarkeit und Sicherheit setzt, außerdem werden mit dem kontinuierlichen Verfahren und der Co-Extrusion neue technische Fertigungswege beschritten.
- [0009] Im Falle der hier vorliegenden Aufgabe hochgefüllte Materialien I, II und III zur Herstellung in einem Arbeitsgang Lamine für elektrochemische Elemente, wie Polymer-Li-Batterien bereitzustellen, sind die Voraussetzungen differenter; aus dem beschriebenen Stand der Technik können keine bekannten Lösungen übernommen werden. Im Hinblick auf die gemeinsame Extrusion unterschiedlicher Materialien stehen der Herstellung der Lamine die unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen der Materialien entgegen. So gilt es aufgabengemäß insbesondere Nebenreaktionen z. B. Vernetzung, Abbau, Umlagerungen u. ä. des Komponentenmaterials entgegenzuwirken sowie andererseits die Materialien mit unterschiedlichen Schmelzpunkten und anderen differierenden Eigenschaften in ihrem Fließverhalten und Rheologie aufeinander abzustimmen.
- [0010] Der fixierte Schichtaufbau hängt nach der Erstarrung der Schmelze von den realen Fließeigenschaften in der noch heißen Schmelze ab, auch eine Entmischung von Aktivmassenbestandteilen ist feststellbar. In Folge solcher Entmischungen kann eine Verschlechterung der Leitfähigkeit (ionisch und/oder elektronisch) erfolgen.
- [0011] Erfindungsgemäß wird daher die Schmelze mit trockener Luft (1–10 ppm Restfeuchte) beaufschlagt und mittels Druck erreicht, daß die unterschiedlichen Viskositäten sich angleichen. In Kombination mit einer Schock-Kühlwalze wird der beschriebene Effekt verstärkt.
- [0012] Zum Stand der Technik sind die folgenden Patente bzw. Literatur in Betracht zu ziehen:
US 5593462, issued 14. Jan. 1992, Bolloré Techn., France Method of manufacturing a multilayer electrochemical assem-

DE 101 18 639 A 1

bly comprising an electrolyte between two electrodes and an assembly made thereby.

[0013] The present invention relates to a method of manufacturing a multilayer electrochemical assembly comprising steps consisting in co-extruding an element comprising at least one electrode film and an electrolyte film based on an ionic conductor polymer through a die so that the electrode is accessible over at least one main face of the extruded element, and over not more than one edge of said element, spiral winding a complex based on the abovespecified extruded element to form a structure having, on different faces of its edges, means for making electrical contact respectively with each of the two electrodes, and metallizing said faces of the edge of the structure. 5

[0014] Wesentlich ist

- 1) das Formen der Elektroden über Matrizen mit H- oder U- od. ä. Prägungen
- 2) das Verwenden von Polyethylenoxiden in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Polyolefin-Wachsen sowie
- 3) der Einsatz von Li-Metall-Elektroden.

[0015] Im Gegensatz zu der obigen Erfindung wird nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren 15

- 1) ohne Li-Metall gearbeitet,
- 2) kein Polyethylenoxid oder Polyethylenglykol bzw. Polyolefin-Wachs verwendet und
- 3) keine geprägten oder besonders geformten oder gestanzten Elektroden eingesetzt.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß definierte Elektroden (Anode sowie Kathode) als Bänder mit homogener Verteilung der aktiven Elektrodenmasse vermischt mit Polymerbinder und in diesen die Leitsalzlösung gebunden enthalten; durch spezielle Anordnung (vgl. Abb. 2) zusammengeführt werden und ein drittes Band ebenfalls mit definierter Breite, Dicke – der sog. Polymergel-Elektrolyt – zwischen den Anoden- bzw. Kathodenband geführt wird und dann mit spezieller Walzenanordnung (vgl. Abb. 2) zusammengeführt werden, wobei gleichzeitig als Beschichtung sog. Kollektorfolien auf die Oberseite bzw. Unterseite des zusammengeführten Bandes – bestehend aus Anodenmasse, den Polymergel-Elektrolyten als Zwischenschicht und der Kathodenmasse – aufgebracht werden und zwar vorzugsweise eine Cu-Kollektorfolie für die Anode und eine Al-Kollektorfolie für die Kathode. 20

[0017] US 5348824, issued 20. Sept. 1994, Process of coating by melt extrusion a solid polymer electrolyte on positive electrode of lithium battery. 30

[0018] Polymer based amorphous compositions are melt extruded in the form of thin films, directly on the positive electrode of an all solid lithium battery. This procedure has many advantages as compared to the procedure using a solvent (rapidity, cost quality of the interface, no problems with recycling and environment).

[0019] Dieses Patent beschreibt und beansprucht die Herstellung von "positiven" Elektroden für Lithium-Batterien (vgl. Bsp. 1 – Vanadiumoxid), durch Beschichtung von Metalloxid/Polymergemischen mit extrudierten Polymerfilmen auf Basis von Polyethylenoxiden mit Li-Salzen und Leitsalz-Lösungsmitteln. Durch Kombination mit Li-Folien entstehen Li-Batterien. Diese Anmeldung unterscheidet sich deutlich von der erfindungsgemäßen Anmeldung der Tricoextrusion (TCE). Die Argumente wurden schon oben (zum US Pat. 5593462) mitgeteilt. 35

[0020] US 48 1 8643 issued 4. Apr. 1989 entspr. DE 34 85 832 T2 bzw. EP 0145498 B1 beschreibt die Herstellung eines Polymer-Gel-Elektrolyten in Kombination mit einer Elektrode; wobei der Polymer-Gel-Elektrolyt wie auch die Elektrode (Kathode) als Folien extrudiert werden. Von entscheidendem Nachteil ist der Einsatz von Polyethylenoxid – das u. den Arbeitsbedingungen der Batterie (Laden/Entladungen) instabil ist und zum fortschreitenden und irreversiblen Versagen des Systems führt. 40

DE 100 20 031.1 v. 22. Apr. 2000.

[0021] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Polymer-Batterien, die aus einer zusammengesetzten Anode, einem Polymer-Gel-Elektrolyten und einer zusammengesetzten Kathode bestehen, insbesondere wiederaufladbare Lithiumbatterien. 45

[0022] Erfindungsgemäß gelingt eine trägerlösungsmittelefreie Herstellung von Lithium-Polymer-Batterien dadurch, daß

- die beiden Elektrodenaktivmassen und der Polymer-Gel-Elektrolyt durch Mischen der jeweiligen Komponenten separat hergestellt werden,
- wobei der Polymer-Gel-Elektrolyt ein Polymer-Gemisch enthält, das zu 40 bis 95 Ma-% aus Poly[vinylidendifluorid-co-hexafluorpropylen] (PVdF-HFP) und 60 bis 5 Ma-% aus Poly[methyl methacrylat] (PMMA) besteht, die drei Massenströme für die Anode, den Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode dann weitgehend zusammengeführt und
- die Anode, der Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode gleichzeitig auf die Kollektorfolien laminiert werden.

[0023] Die Angaben dieser Erfindung – besonders hinsichtlich der technischen Durchführung – sind nicht verständlich und nachvollziehbar und werden auch durch den beschreibenden Textteil nicht erhellt z. B. was unter dem gleichzeitigen Laminieren von Anode, Polymer-Gel-Elektrolyt und Kathode auf Kollektorfolien zu verstehen ist. In der Abb. 2 werden die Produktströme vorgestellt, die nach dem Mischen und Extrudieren einer gemeinsamen Austragsdüse (5) zugeführt werden und dann zwischen Metallfolien laminiert und zu einer elektrochemischen Zelle führen. 60

[0024] Mit Sicherheit werden jedoch die drei Produktströme die Austragsdüse (5) nicht als diskrete, separate und selbständige Produktströme verlassen, sondern als Mischung von Anodenmasse mit Polymergel und Kathodenmasse austreten. Das bedeutet, ein solches Komponentengemisch ist als Batteriesystem nicht funktionsfähig, außerdem sind die Massen nicht in der Lage, die Menge an Leitsalzlösung zu binden. 65

[0025] Entsprechend den Angaben des Beispiel 1 gilt für die

Anode	%	Kathode	%	Polymer-Gel-Elektrolyt	%
Graphit	53,0	LiMn_2O_4	65,0	Polymerbinder	35,0
Polymerbinder	16,5	Leitruß	6,5	Leitsalz	5,4
Leitsalz	2,5	Leitsalz	1,5	• Lösungsmittel	60,6
• Lösungsmittel	28,0	• Lösungsmittel	17,0		

[0026] D. h., die Massen sind nicht homogen sondern enthalten freies nicht gebundenes Lösungsmittel, das bei der Verarbeitung ausschwitzt und beim Batterie-Betrieb die Kollektorfolien-Laminierung unterwandert, zu einem erhöhten Innenwiderstand der Batterie führt, die Ablösung der Elektroden bewirkt und zu einem stetigen, irreversiblen Versagensmechanismus führt.

[0027] Durch Vergleichsbeispiele werden diese Befunde erläutert.

[0028] In der Literatur (Lithium Ion Batteries edit M. Wakihara, O. Yamamoto, Wiley-VCH 1998, Weinheim p 232 10.3) werden "plasticized Electroden" beschrieben und auch der "Bellcore process for the production of PLI (plastic Lithium Ion) Batteries erwähnt. Bellcore Prozess: US 5192629, 5296318, US 54 56 000.

[0029] "The basic steps of this PLI battery preparation process are:
basically, a stack composed of the two electrode films separated by the plasticized electrolyte membrane is fused by lamination to form a unified cell package. Next, the plasticizer is removed by extraction with an organic solvent. The cell is then housed in a plastic aluminium bag, dried (under reduced pressure an/or at elevated temperature) and activated by injection of the desired amount of the selected Li salt solution. The thermal sealing of the package concludes the fabrication process."

[0030] Der gravierende Unterschied des oben genannten Verfahrens zu dem erfindungsgemäßen Verfahren, besteht neben den Unterschieden in Menge und Art der verwendeten Polymerbinder, vor allem im Verfahrensschritt: "by using a plasticizer added electrolyte, then the removal of the plasticizer and then the addition of a liquid electrolyte", d. h. bei diesem Bellcore Verfahren wird 1) aufwendig ein für die Verarbeitung erforderlicher "plasticizer" 2) durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt und 3) ein weiterer zusätzlicher Schritt: Leitsalzlösung muß zugegeben werden, um überhaupt eine funktionierende Batterie zu erhalten.

[0031] Diese Erfindung hat das Ziel, die offensichtlichen Mängel der bisher bekannten und beschriebenen Systeme und Verfahren – hinsichtlich Art und Menge – der beteiligten Einsatzstoffe sowie der Verfahrensschritte im Hinblick auf den nicht kontinuierlichen Ablauf sowie auf deren Durchführbarkeit, auszuräumen und die kontinuierliche Herstellung von Trilaminaten für Polymer-Li-Batterien durch Coextrusion vorzustellen.

[0032] Die Aufgabe wird gelöst:

- 40 1) durch Herstellen der Anodenmasse I
- 2) durch Herstellen der Kathodenmasse II
- 3) durch Herstellen des Polymer-Gel-Elektrolyten III
- 4) durch kontinuierliche Extrusion von I, II und III und einseitige Beschichtung von I und II mit Cu bzw. Al-Folien zu I/Cu und II/Al
- 45 5) durch kontinuierliches Zusammenführen der Lamine I/Cu mit III und II/Al zum Trilaminat entspr. Abb. 1.

[0033] Die Anodenmasse I besteht aus a) Li-interkalationsfähigem Graphit, vorzugsweise synthetischen Graphit z. MCMB® mit sphärischem Aufbau. Die Menge beträgt 55–85 Gew.-%, vorzugsweise 60–70 Gew.-%, b) aus Polymerbindern auf Basis von Polyfluorelastomeren, Polyolefinen, Polystyrolen, Polybutadien(Isopren) Styrol-Kautschuk, Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C₄–C₂₀, mit Mengen von 5–15 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5–12,5 Gew.-% c) aus Poly(N-vinyl)verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin und deren Copolymerisate z. B. mit Acryl(Meth)acrylestern mit Alkoholresten C₄–C₂₀, sowie Vinyletheren; die Mengen bezogen auf die Gesamtanodenmasse I betragen 2–15 Gew.-%, vorzugsweise 3–12,5 Gew.-%, d) aus Leitsalz LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃⁻ Li-oxalatoborat sowie Systeme vgl. Lit. zitat (Handbook of Battery Materials p 462/464) in Mengen von 2–5 Gew.-%, e) aus aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkylcarbonaten in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 25–50 Gew.-%. Von b und c können auch Gemische eingesetzt werden, ebenfalls können auch Leitsalzgemische bzw. Gemische von aprotischen Lösungsmitteln verwendet werden.

[0034] Die Kathodenmasse II enthält ein interkalationsfähiges Schwermetalloxid, z. B. LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiOO₂, außerdem jeweils enthaltende Wolframate, Molybdate, Titanate o. ä. in Frage die Menge beträgt 50–80 Gew.-%, vorzugsweise 55–65 Gew.-%. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit enthält II ein elektronisch leitfähiges Material, Ruß, Polypyrrol, Polyanilin, Metallpulver oder Whisker von Ti, Ag oder anderen (nicht in dem System korrodierenden Metallen) in Mengen von 1–20 Gew.-%, vorzugsweise von 5–18 Gew.-%.

[0035] Die in II verwendeten und notwendigen Zusätze von b (Polymerbinder), c (Polyvinylverbindungen), d (Leitsalz) und e (aprotische Lösungsmittel) entsprechen in Art und Menge denen der Anodenmasse I.

[0036] Der Polymer-Gel-Elektrolyt III enthält die Polymeren in der Art entsp. b) und c) jedoch in der Menge für erhöht für d) 4,5–8 Gew.-% und für e) 45–70 Gew.-%, hier bezieht sich die Mengenangabe auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels, das auch als Gemisch verschiedener Alkylcarbonate vorliegen kann.

[0037] III enthält noch einen wesentlichen Zusatz.

DE 101 18 639 A 1

[0038] Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolyte enthalten Zusatzstoffe, die praktisch als "Gerüststoffe" dienen und für die Strukturviskosität verantwortlich sind, z. B. SiO₂, Zeolithe oder organisch vernetzte Polymere wie Luvicross® ein 1 : 1 Copolymerisat auf der Basis Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol o. ä. in Mengen von 1–15 Gew.-%.

[0039] Die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt so:

Die Anodenmasse I mit Extruder E I, die Kathodenmasse II mit Extruder E II und der Polymer-Gel-Elektrolyt III mit Extruder E III werden jeweils in einem Doppelwellen-Extruder (E I, E II, E III) gemischt und homogenisiert, wobei Temperaturen von 130–160°C eingehalten werden, zu beachten ist, daß die Feststoffe I (a), (b), (c) bzw. II (a), (b), (c) sowie III (a), (b), (c), (f) in der Zone 1 des jeweiligen Extruders vermischt werden und das Leitsalz (d) gelöst in (e) jeweils für I, II bzw. III in die Zone 2 des jeweiligen Extruders zudosiert wird. An den jeweiligen Austragsdüsen der Extruder (E I–E III) werden Bänder – definiert einstellbarer Dicke und Breite abgezogen.

5
10

Dicke: 20–300 µm, vorzugsweise 30–190 µm

Breite: 1–16 cm, vorzugsweise 2–8 cm, abhängig vom angestrebten Batterie-Typ. Breite und Dicke von I, II, III können variieren. Aus der Abb. 2 ist ein Schema für die kontinuierliche Coextrusion zu entnehmen.

[0040] Die Förderleistung beträgt 50 cm bis 600 cm/Minute.

15

[0041] Die Austraggeschwindigkeit bzw. die Förderleistung der jeweiligen Extruder sind aufeinander abgestimmt.

[0042] Mittels der Entgasdüse werden flüchtige Nebenprodukte, vorzugsweise bei Unterdruck – von 0,1 bei 700 mm Hg-Säule – abgezogen.

20

[0043] Erfindungsgemäß können zu den aprotischen Lösungsmitteln (e) auch Wasserschleppmittel wie Toluol in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösungsmittel (e) verwendet werden.

[0044] Durch die Entgasdüse werden dann die Schleppmittel sowie das auszuschleusende Wasser abgezogen, auch Lösungsmittel, die im Überschuß vorhanden sind, können über die Entgasdüse einschließlich auszuschleusenden flüchtigen Komponenten abgezogen werden.

25

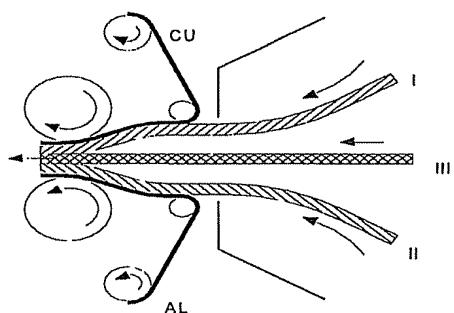


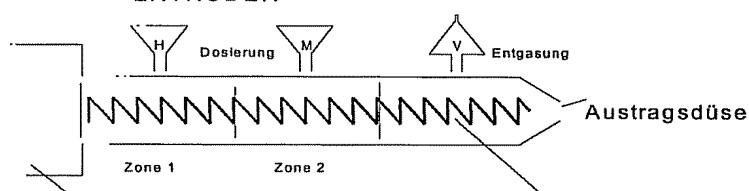
Abb.2

30

35

40

EXTRUDER



45

50

ANTRIEB

WELLE
vorzugsweise Ein- oder
Mehrwellensystem mit
Rückmischung und stufenlos
regelbarer Heizung

55

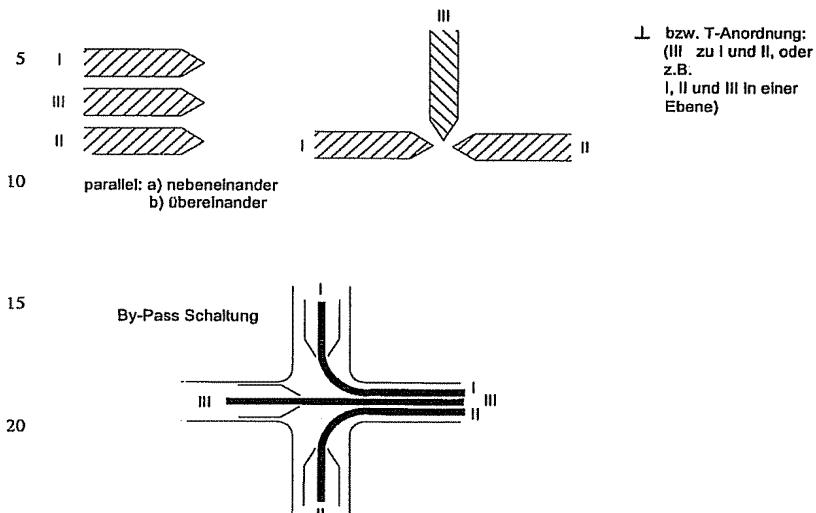
Abb.3

60

65

DE 101 18 639 A 1

Extruderanordnungen Abb. 4



25 [0045] Die erfindungsgemäße Durchführung des Verfahrens wird in den folgenden Beispielen beschrieben. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

[0046] Gemäß einer beispielhaften Ausführung erfolgt das Herstellen des Folienlaminates mit mehreren Schichten durch Düsen-Coextrusion. Erfindungsgemäß sind dabei mehrere Breitschlitzdüsen, die je eine der Schichten formen, angeordnet. Diese Breitschlitzdüsen werden zu einer Mehrschicht-Breitschlitzdüse zusammengefaßt. Die Schichten können kurz nach dem Austritt der Schmelzen zusammengeführt werden. Die lagige Extrusion erfolgt vorteilhaft in beschriebenen Extrusionswerkzeugen, die getrennten Kanäle sind einzeln temperierbar und thermisch gegeneinander isoliert. Über einen oder mehrere Kanäle können Zusatzstoffe wie Weichmacher oder formulierte Elektrolytlösungen, Leitfähigkeitsadditive auch trockene, rieselfähige Stoffe oder vorgemischte Blends zugeführt werden.

[0047] Erfindungsgemäß optional wird vorgesehen, die verschiedenen Schmelzeströme in bzw. über einen Adapter zu leiten, aus dem sie dann in die erfundungsgemäßen Düsen geleitet werden. Zusammenführung der Schichten erfolgt vor dem Austritt aus der Hauptdüse. Eine vorteilhafte Ausführung sieht die Beaufschlagung der Masseströme, Filamente oder erfundungsgemäßen Laminate mit getrockneter Luft 0,1–12 ppm Restfeuchte vor, die aus einem Trockenluftstrom (30–100 ppm Trockenraumanlage) entnommen und über Molsieb geführt zur Verfügung gestellt werden.

40 Beispiel 1

a) Anodenmasse: (I)

[0048] 1900 Teile Graphit MCMB®, 100 Teile Leitfähigkeitsruß Ensaco®, 250 Teile Fluorelastomer Kynar 2801® 100 Teile Polyvinylpyrrolidon, Luviskol K90®, 60 Teile LiClO₄, 280 Teile Ethylenkarbonat und 410 Teile Propylenkarbonat werden in einem Voith-Mischer 60 Minuten bei 150°C gemischt. Die erhaltene Masse wird zerkleinert und im Extruder (E I) über die Einzugszone 1 verarbeitet.

50 b) Kathodenmasse: (II)

[0049] 2616 Teile Spinell LiMn₂O₄, 100 Teile Leitfähigkeitsruß Ensaco®, 460 Teile Kynar 2801®, 150 Teile Polyvinylpyrrolidon, K90®, 112 Teile LiClO₄, 420 Teile Ethylenkarbonat und 840 Teile Propylenkarbonat werden in einem Voith-Mischer 60 Minuten bei 105°C gemischt. Die erhaltene Masse wird zerkleinert und in Extruder (E II) über die Einzugszone 1 verarbeitet.

55 c) Polymer-Gel-Elektrolyt (III)

[0050] 850 Teile Kynar 2801®, 850 Teile Polyvinylpyrrolidon Luviskol K90®, 260 Teile LiClO₄, 1000 Teile Ethylenkarbonat, 1900 Teile Propylenkarbonat, 100 Teile SiO₂, FK310® und 100 Teile Luvicross® (vernetztes Copolymerisat Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol 1 : 1, Vernetzer 2%) werden bei 130°C 60 Minuten im Voith-Mischer gerührt und die Reaktionsmasse im Extruder (E III) über die Einzugszone 1 verarbeitet.

Weiter-Verarbeitung im Extruder

65 [0051] Wie oben beschrieben, werden die Massen den jeweiligen Extrudern (E I–E III) vgl. Abb. 3 zugeführt. Bei Temperaturen von 150–160°C werden mit Geschwindigkeiten von ca. 100 cm/Min die Bänder der jeweiligen Massen an der Austragsdüse der Extruder abgezogen; die Düsenbreite für die Masse I und II betragen 15 cm und die Dicke ca. 200 µm, für III ist die Breite 20 cm und die Dicke ca. 100 µm vgl. Abb. 2, dann werden die Massen zusammengeführt

DE 101 18 639 A 1

(Abb. 2) und laminiert – mit der Cu- bzw. Al-Folie – und gewalzt, so daß eine Gesamtdicke von 80 µm entsteht.
[0052] Das fertige Band wird gewickelt und zu elektrochemischen Zellen verarbeitet. Hierbei werden die Stirnflächen der Wickel elektrisch kontaktiert und in Gehäuse eingeschweißt (vorzugsweise Gehäuse aus Edelstahl od. Duroplastlaminate, Ø 80 mm, Höhe 220 für ca. 12 m Wickel)

5

Beispiel 2

[0053] Die Massen I, II und III (entspr. Beispiel 1) werden ohne Vormischung einem Doppelwellenextruder (Firma Collin) zugeführt und zwar (entspr. Abb. 3) die Feststoffe in den Einzugsschacht der Zone 1 und die Lösungsmittel mit dem jeweiligen Leitsalz über den Einzugsschacht der Zone 2. Der Austrag der Massen erfolgt (entspr. Beispiel 1).

10

Beispiel 3

[0054] Wird wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch bei der Extruderverarbeitung am Entgasungsschacht ein Vakuum (30 mm Hg-Säule) angelegt (Abb. 3), so werden flüchtige Komponenten abgezogen (z. Teil Restfeuchte und Lösungsmittel bzw. Spuren von Verunreinigungen).

15

Vergleichsversuch

[0055] Wird wie im Beispiel 1 der Anmeldung DE 100 20 031.1 gearbeitet und zwar wie dort angegeben:

20

Anode	Elektrolyt		Kathode		
Graphit	53 Ma.%		LiMn ₂ O ₄	65 Ma.%	25
			Leitruß	6.5 Ma.%	
Kynar 2801	6.5 Ma.%	Kynar 2801	21 Ma.%	Kynar 2801	4 Ma.%
Plex 6770	10 Ma.%	Plex 6770	14 Ma.%	Plex 6770	6 Ma.%
LiClO ₄	2.5 Ma.%	LiClO ₄	5.4 Ma.%	LiClO ₄	1.5 Ma.%
EC	14 Ma.%	EC	29.8 Ma.%	EC	8.5 Ma.%
γ-BL	14 Ma.%	γ-BL	29.8 Ma.%	γ-BL	8.5 Ma.%
Plex 6770	=	Methylmethacrylat-Polymerisat			35
EC	=	Ethylencarbonat			40
γ-BL	=	γ-Butyrolacton			
Kynar 2801	=	Polyfluorelastomer			45

[0056] Die Herstellung der Anodenmasse bereitet Schwierigkeiten: im Extruder entstehen Druckschwankungen, ein kontinuierliches Extrudieren gelingt nicht, das Lösungsmittel schwitzt aus der Masse aus, die Masse haftet nicht auf der Ableiterfolie.

50

[0057] Die Herstellung der Kathodenmasse gelingt problemlos, jedoch haftet auch diese Masse nicht auf der Ableiterfolie.

[0058] Die Herstellung des Elektrolyten gelingt nicht, starkes Ausschwitzen verhindert eine kontinuierliche Fahrweise, das Herstellen von Wickeln ist nicht möglich.

[0059] Wie dieser Vergleichsversuch zeigt, sind auf Grund der Angaben vom DE 100 20 031.1 keine für den Batterie-einsatz tauglichen Massen herstellbar.

55

Beispiel 4

Beladung/Entladung

60

[0060] Die im Beispiel 1 hergestellten Massen I, II, III wurden zum Aufbau einer Wickelbatterie verwendet. (Abb. 5)

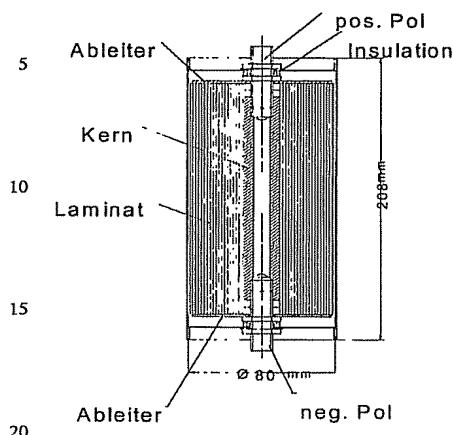
[0061] Die Ladung der Zellen erfolgte zuerst galvanostatisch mit einem Strom von 0,075 mA/cm² bis 4,35 V anschließend dann potentiostatisch 3 h bei gleicher Spannung.

[0062] Die Entladung wurde mit einem Strom von 0,075 mA/cm² bis zur Abschaltspannung von 3,6 V durchgeführt. (Abb. 5)

65

[0063] Bei der Zelle entsprechend Beispiel 1 werden die folgenden Werte erreicht.

**TARGET SPECIFICATIONS
(SHORT TERM)**



NOMINAL VOLTAGE:	3,8 V
NOMINAL CAPACITY:	43 Ah
SPECIFIC ENERGY:	108 Wh/kg
ENERGY DENSITY:	150 Wh/l
SPECIFIC POWER:	430 W/kg
CYCLE LIFE:	> 1000 cycles
WEIGHT:	1,5 kg

Abb. 5

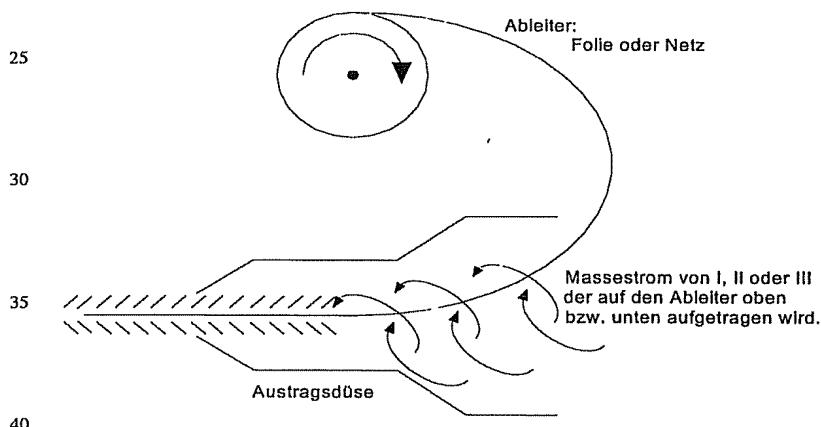


Abb.6

45

Patentansprüche

1. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Anodenmassen, Kathodenmassen und Polymer-Gel-Elektrolyt durch kontinuierliche Kneter oder Mischsysteme bei Temperaturen von 130–200°C separat als homogene Massen hergestellt werden und dann durch ein Düsensystem austreten und zusammengeführt werden, wobei der Polymer-Gel-Elektrolyt die Bindeschicht zwischen der jeweiligen Anoden- bzw. Kathodenmasse bildet und die Elektrodenmassen mit metallischen Ableitern versehen werden.
2. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenmasse aus einem Liinterkalationsfähigem Graphit, vorzugsweise synthetischen Graphit, z. B. MCMB® besteht und zwar in Mengen von 55–85 Gew.-%, vorzugsweise von 60–70 Gew.-%.
3. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenmasse ein Li-interkalationsfähiges Schwermetalloxid z. B. LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO₂ oder Li enthaltenes Wolframat, Molybdat, Titanat o. ä. ist und jeweils für sich oder als Gemisch in Mengen von 50–80 Gew.-%, vorzugsweise von 55–65 Gew.-% vorliegt.
4. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer-Gel-Elektrolyt aus Polymerbinder auf Basis von Polyfluorrelastomeren, Polyolefinen, Polystyrolen, Polybutadien (Isopren)/Styrol-Kautschuk, Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C₄-C₂₀ in Mengen von 5–15, vorzugsweise von 7,5–12,5 Gew.-%, sowie Poly(N-vinyl)verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin und deren Copolymerisate z. B. mit (Meth)acrylsäureestern, sowie Vinylthermen in Mengen von 2–15 Gew.-% sowie aus Leitsalzen auf Basis von LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃⁻ Li-oxalatoboraten o. ä. in Mengen von 2–5 Gew.-% sowie aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkykarbonaten in Mengen von 10–60 Gew.-%, vorzugsweise 25–50 Gew.-% sowie Gerüststoffen auf anorganischer Basis wie z. B. SiO₂ oder Zeolithe und/oder organisch vernetzte Polymere in Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol (vernetzt) o. ä. in Mengen von 1–15 Gew.-% enthält.
5. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenmasse bzw. die Kathodenmasse, die im Anspruch 3 aufgeführten Polymerbinder sowie die Leitsalze und die aprotischen Lösungsmittel enthalten.

DE 101 18 639 A 1

6. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Anoden-, Kathodenmasse sowie des Polymer-Gel-Elektrolyten erforderlichen Komponenten in die Einzugszone 1 des kontinuierlichen Mischers, Kneters eindosiert werden, entsprechend **Abb. 3**. 5

7. Anspruch entsprechend Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Leitsalz und aprotische Lösungsmittel separat z. B. in die Einzugszone 2 dosiert werden.

8. Anspruch entsprechend Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schleppmittel vorzugsweise Toluol – oder die überschüssigen Lösungsmittel in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge zugegeben werden und über den Entgasungsschacht bei Unterdruck mit flüchtigen Zersetzungspunkten und/oder Feuchtigkeit ausgeschleust werden. 10

9. Anspruch entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenmassen, der Polymer-Gel-Elektrolyt sowie die Kollektoren für Anode bzw. Kathode entsprechend den **Abb. 2** bzw. **Abb. 4** weiterverarbeitet werden. 15

10. Anspruch entsprechend Anspruch 1, 6–9, dadurch gekennzeichnet, daß aus den jeweiligen Austragsdüsen der Extruder, definierte Bänder der Elektrodenmassen wie auch der Polymer-Gel-Elektrolyten in Dicken von 20–300 µm, vorzugsweise von 35–100 µm und Breiten von 1–16 cm, vorzugsweise von 2–8 cm kontinuierlich abgezogen werden und bei Förderleistungen von 50 cm bis 600 cm/Minute zu den erfindungsgemäßen Laminaten zusammengeführt werden. 20

11. Anspruch entsprechend Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer-Gel-Elektrolyt nach dem Abziehen aus der Austragsdüse (**Abb. 3**) vorzugsweise monoaxial gereckt wird und dadurch die Dicke des Polymer-Gel-Elektrolyten eingestellt wird. 25

12. Anspruch entsprechend Anspruch 2, 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten für die Elektrodenmassen bzw. für den Polymer-Gel-Elektrolyten getrennt compoundiert werden und dann jeweils als Prämixe über die Extruder weiter verarbeitet werden.

13. Anspruch entsprechend Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Austragsdüsen Doppelbeschichtungen erfolgen, d. h. in die jeweilige Austragsdüse für I, II, III wird gleichzeitig mittig ein Ableiter (Folie, Netz) eingezogen und dann ober- bzw. unterseitig beschichtet (**Abb. 6**). 30

14. Anspruch entsprechend Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Doppelschichtsysteme, vorzugsweise von I und II mit III als Monoschicht zu Stapeln laminiert werden.

15. Anspruch entsprechend Anspruch 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß III mit I bzw. II laminiert wird und dann oberseitig bzw. unterseitig die Ableiter angebracht werden. 35

16. Anspruch entsprechend Anspruch 13, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß I bzw. II mit den Ableitern Cu bzw. Al hergestellt werden und dann I mit Ableiter bzw. II mit Ableiter mit dem Polymer-Gel III laminiert werden zu der erfindungsgemäßen Schichtung entspr. **Abb. 1**.

17. Anspruch entsprechend Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß entsprechend **Abb. 3** der Polymer-Gel-Elektrolyt nicht als Masse aus der Extruderdüse austritt, sondern als monoaxial gereckte Folie oben und unten mit I + Ableiter sowie mit II + Ableiter colaminiert wird. 40

18. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei das Laminat durch Düsen-Coextrusion hergestellt wird.

19. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Düsen zu einer Mehrschichtdüse zusammengefaßt werden. 45

20. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Düsen über getrennte Kanäle verfügen, die einzeln temperierbar und thermisch gegeneinander isoliert sind.

21. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei über einen oder mehrere Kanäle zugeführt werden können.

22. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die verschiedenen Schmelzeströme über einen Adapter geleitet werden. 50

23. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Zusammenführung der Schichten vor dem Austritt aus der Hauptdüse erfolgt.

24. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wonach die Masseströme, Filamente oder erfindungsgemäßen Lamine mit getrockneter Luft beaufschlagt werden dadurch gekennzeichnet, daß die Luft 0,1–12 ppm Restfeuchte hat.

25. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Luft eine Restfeuchte 0,1–12 ppm hat und über Molsieb erzeugt wird. 55

60

65